

messer eines kreisrunden Rohres 900 mm betragen, um die vorausgesetzte Mengenleistung bewältigen zu können. Die Luft ist, wenn sie aus dem Zyklon ins Freie tritt, nur zu 2,6% mit Wasserdampf gesättigt, da sie nur 270 kg Wasser enthält, an Stelle der 10 533 kg die sie bei voller Sättigung aufnehmen könnte. Läßt man einen Sättigungsgrad von 15–16% zu, dann braucht man nur jeweils $\frac{1}{2}$ der Luftmenge (= 5000 kg) ins Freie zu lassen, während man den Rest von 25 000 kg in den Kreislauf zurückführen könnte. Für unser Beispiel berechnet sich schließlich ein Gesamtnutzeffekt von etwa 60%. Die Heizfläche des Lufterhitzers ($k = 30$) muß 113 qm groß sein.

Die vorstehend durchgeführten Berechnungen beanspruchen keineswegs wissenschaftliche Genauigkeit, dazu sind ihre Unterlagen, wie fast überall in der Apparatechnik, nicht genügend zuverlässig und nicht einwandfrei genug, sie sind aber für die Praxis völlig ausreichend. Die in der kurzen Trocknungszeit und dem relativ schlechten Wärmeleitungsvermögen der Salze begründete Tatsache, daß man ein Material, welches nicht über + 60° erhitzt werden darf, ungefährdet durch Luft von 120° trocknen kann, bleibt auch theoretisch interessant.

Von ihrem inzwischen verstorbenen erten Konstrukteur F. A. Bühler sind die Schnelltrockenapparate unter anderem beim Bau der großen norwegischen Ammonsalpeterfabrik Notodden⁶⁾ erfolgreich verwendet worden. Sie werden heute von der Technischen Gesellschaft Willy Salge & Co. G. m. b. H., Berlin W. 8, Unter den Linden 12/13, Sonderabteilung Bühler, gebaut, die auch eine eigene Versuchsanlage⁷⁾ besitzt, um die Verwendbarkeit ihrer Schnelltrockner für jeden gewünschten Zweck nachweisen zu können. In dieser Versuchsanlage⁷⁾ konnte die Richtigkeit der oben für die Berechnung verwendeten Zahlen aufs neue dargetan werden.

[A. 120.]

Die Polymerisation fester Öle.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 15./7. 1920.)

Sowohl beim Erhitzen fester Öle unter Luftabschluß, wie auch beim Einblasen von Luft, tritt starke Verdickung ein, während gleichzeitig die Jodzahl sinkt, das spez. Gew. steigt. Nach Literaturangaben¹⁾ nimmt man an, daß die Verdickung im ersten Falle durch Polymerisation, im letzten durch Oxydation bedingt wird. Nähere Untersuchung hat jetzt aber ergeben, daß auch beim Blasen in weitgehendem Maße Polymerisation erfolgt. Die in der Literatur angeführten und vom Verfasser vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen sprachen zwar zunächst gegen diese Annahme. Die Molekulargewichte lagen etwa in gleicher Höhe wie bei den ursprünglichen Ölen, zum Teil sogar etwas niedriger (vgl. Tabelle 1). Die

Tabelle 1.

Molekulargewichte geblasener Öle.

Art des Öles	Molekulargewicht	
	aus der Verseifungszahl	kryoskopisch
Geblasenes Rüböl	—	860
desgleichen (nach Normann) ²⁾	829	920
Geblasenes Baumwollsaatöl	763	675
Technisch geblasener Tran	748	805
Robbentran (im Laboratorium bei 120° geblasen)	—	900

Erniedrigung erklärt sich durch Zersplitterung hochmolekularer Fettsäuren unter der Einwirkung des Sauerstoffs. Bekanntlich finden sich in geblasenen Ölen merkliche Mengen wasserlöslicher und flüchtiger Säuren. Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte teils in Phenol, teils, auf Anraten von E. Beckmann, in Benzoesäure, die leicht rein zu beschaffen ist.

Ebensowenig wie die Molekulargewichtsbestimmung der Fette als solcher wies die kryoskopische Prüfung der aus geblasenen Fetten abscheidbaren Gesamtsäuren auf stattgehabte Polymerisation hin. Das Molekulargewicht (in Eisessiglösung ermittelt) betrug z. B. bei den Säuren eines durch Blasen stark verdickten Rüböls 360. Das Bild änderte sich aber, als eine Zerlegung und nähere Untersuchung der Säuren erfolgte. Zunächst wurden durch

Petroläther dunkle Oxyssäuren (14%) ausgeschieden. Die petrolätherlöslichen Fettsäuren wurden dann zur Entfernung flüchtiger Säuren (etwa 10%) mit Wasserdampf abgeblasen. Durch diese Behandlung stieg das Molekulargewicht auf 412. Schließlich wurden 26% feste Säuren (Palmitin-, Stearin-, Arachinsäure usw.) durch Abkühlen einer alkoholischen Lösung auf – 20° abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verblieben dickölige, nur noch mit geringen kristallinen Anteilen durchsetzte Säuren vom Molekulargewicht 423.

Da die kohlenstoffreichste im normalen Rüböl vorkommende Säure, die Erucasäure, das Molekulargewicht 338 hat, ist es klar, daß die Säuren des geblasenen Rüböls in erheblichem Maße polymerisiert sind.

Daß die geblasenen Öle trotz stattgehabter Polymerisation der Fettsäuren kein höheres Molekulargewicht haben als die ungeblasenen, läßt sich folgendermaßen erklären: Die Polymerisation fester Öle kann in doppelter Weise verlaufen. Es können zwei Triglyceridmoleküle zusammentreten, indem sich die ungesättigten Fettsäuren des einen Moleküls mit denen des zweiten unter Aufhebung der Doppelbindungen verketten. Die Reaktion kann aber auch intramolekular vor sich gehen, indem sich Fettsäuren eines und desselben Glycerides entweder unmittelbar oder unter Einlagerung von Sauerstoff zusammenschließen. Nach letzterem Schema verläuft die Polymerisation beim Blasen fester Öle, daher ist ihr Molekulargewicht gegenüber demjenigen der ursprünglichen Öle nicht erhöht.

Bimolekularer Reaktionsverlauf tritt dagegen beim Erhitzen fester Öle ein, wie es technisch z. B. für die Herstellung von Lithographenfurnis, Standöl und Dicköl aus Leinöl vorgenommen wird. Die Polymerisation steigt dann mit der Dauer und Höhe der Erhitzung. So zeigte ein technisch hergestellter, schwacher Lithographenfurnis das Molekulargewicht 1150, ein stark eingedickter ergab dagegen den Wert 1755. Ein im Laboratorium 54 Stunden in einer Leuchtgasatmosphäre auf 270° erhitzter Robbentran hatte das Molekulargewicht 1560 (ursprünglich 784).

Auch beim Erhitzen des Holzöls erfolgt die Polymerisation bimolekular, hier sogar mit besonderer Leichtigkeit. Das Polymerisationsprodukt bleibt zunächst in Lösung, scheidet sich dann aber zum Teil unlöslich ab.

Im einzelnen ist über die Vorgänge, welche sich beim Erhitzen des Holzöls abspielen, mit Rücksicht auf die technische Bedeutung der Frage, viel gearbeitet worden; völlige Klärung ist jedoch noch nicht erzielt.

Nach Kronstein³⁾ verläuft die Polymerisation des Holzöls mesomorph, d. h. unter Bildung eines Zwischenproduktes, das zunächst im Überschuß des monomolekularen Körpers unter Verdickung desselben löslich ist. Bei Fortsetzung der Erhitzung kommt dann aber ein Punkt, bei welchem die ganze Masse gelatinös erstarrt unter Bildung des unlöslichen Endpolymerisationsproduktes. Letzteres wird als eine Verbindung des Zwischenproduktes mit dem monomolekularen Körper bezeichnet.

Im Gegensatz zur mesomorphen steht die eutymorphe Polymerisation, bei welcher der monomolekulare Körper, ohne seine Konsistenz zu ändern, den polymeren Körper ausscheidet. Als Typus der mesomorphen Polymerisation gilt das Styrol, welches beim Erhitzen zunächst in das noch lösliche Polystyrol, schließlich in das unlösliche glasige Metastyrol übergeht.

Zugunsten der Kronsteinschen Auffassung über die Polymerisation des Holzöls hat sich v. Schapinger⁴⁾ ausgesprochen im Gegensatz zu W. Fahrion⁵⁾ und H. Wolff⁶⁾. Fahrion hat besonders darauf hingewiesen, daß ein lösliches Zwischenprodukt, welches dem Polystyrol entsprechen würde, beim Erhitzen des Holzöls nach Versuchen v. Schapingers nicht aufträte, daß sich die Kennzahlen des Holzöls in ganz anderer Weise als diejenigen des Styrols ändern, und daß sich monomolekulares Holzöl aus geronnenem nicht wie Styrol aus Metastyrol zurückgewinnen lasse.

Das Festwerden des Holzöls erklärt Fahrion in der Weise, daß die Polymerisationsprodukte in unverändertem Öl bis zu einem gewissen Prozentsatz löslich seien, und daß bei Überschreitung dieser Grenze Gerinnung eintritt. Das eigentliche Polymerisationsprodukt könne zwar für sich in Benzol unlöslich, aber bei Gegenwart von unverändertem Öl bis zu einem gewissen Grade löslich sein.

In den Ausführungen H. Wolffs ist der Nachweis bemerkenswert, daß geronnenes Holzöl durchaus nicht in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Er konnte aus einem auf 200° bis gerade zum Festwerden erhitzten Öl durch Verreiben der erhaltenen elastischen Gelatine mit Sand und Ausziehen durch Äther (im Extraktionsapparat) etwa 80% Öl gewinnen; demgemäß spricht er das geronnene Holzöl als eine feste Lösung des Umwandlungsproduktes in unverändertem Öl an.

⁶⁾ Chem. Industrie 1911, Nr. 8, S. 210. Vgl. auch W. Michels und C. Przibylla, Die Kalihydroxide, ihre Gewinnung und Verarbeitung, Leipzig 1916. S. 157–158.

⁷⁾ S. a. „Achema 1920“ in Hannover.

¹⁾ Vgl. Fahrion, Chem. Umschau 1917, Nr. 8, S. 103.

²⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 31, 211 [1907].

³⁾ Ber. 49, 724 [1916].

⁴⁾ Dissertation, Karlsruhe 1912.

⁵⁾ Farbenztg. 1913, 18.

⁶⁾ Ebendasselbst S. 1171.

Diese Erklärung steht freilich mit den nachfolgend beschriebenen von mir vorgenommenen Versuchen nicht ganz im Einklang: 30 g durch Erhitzen auf 200–250° zum Festwerden gebrachtes Holzöl wurden nach Vermischen mit Sand im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der Auszug, 40%, konnte durch Behandeln mit 10 Raumteilen Aceton bei Zimmerwärme zerlegt werden in 12% einer dickflüssigen, nichtfließenden Masse und 88% eines Öles, das nicht viel dicker als das ursprüngliche Holzöl und wie dieses mit Aceton in jedem Verhältnis mischbar war. Das Dicköl bestand nach Jodzahl (89) und Molekulargewicht (1670) aus bimolekularem Eläostearinsäuretriglycerid, das acetonlösliche Produkt aus einem Gemisch von unverändertem Holzöl mit geringen Mengen Dicköl. Das Molekulargewicht des Gemisches betrug 985. Beim Erwärmen, ja schon bei einigem Stehen an der Luft geht das an sich noch in Benzol, Äther, Chloroform lösliche Dicköl in eine unlösliche, feste Masse über.

Die aus letzterer erhältlichen Fettsäuren haben nun bemerkenswerter Weise etwa die gleiche Jodzahl wie die Säuren des Dicköls (86,5) und diejenigen Fettsäuren, welche aus dem ätherunlöslichen festen Erhitzungsprodukt des Holzöls abscheidbar waren (Jodzahl 80,6).

Aus diesen Versuchen ist folgendes zu schließen: Im geronnenen Holzöl finden sich neben Oxydationsprodukten und Anhydriden drei Bestandteile: unverändertes Öl, öliges und festes Polymerisationsprodukt; die Mengenverhältnisse sind wechselnd, je nach den Erhitzungsbedingungen. Das ölige und feste Polymerisationsprodukt sind chemisch nicht verschieden, sie verhalten sich wie ein Sol zum Gel.

Diese Erklärung entspricht teilweise der von Schumann⁷⁾ gegebenen. Schumann⁷⁾ nimmt freilich an, daß beim Übergang des flüssigen in das feste Polymerisationsprodukt eine Komplexbildung ohne Molekulargewichtserhöhung stattfindet, und daß der Polymerisationsvorgang mesomorph im Sinne Kronsteins¹¹⁾ erfolge. Wie sich Schumann die Komplexbildung vorstellt, ist, was schon W. Fahrion betont hat⁸⁾, nicht ohne weiteres verständlich. Die neue Erklärung beseitigt alle Schwierigkeiten und läßt zahlreiche, beim Erhitzen des Holzöls gemachte Einzelbeobachtungen verständlich erscheinen. So kann man bekanntlich das für die Lacktechnik sehr störende Festwerden des Holzöls beim Erhitzen vermeiden durch Zusatz von Kolophonium, Naphthensäure⁹⁾ oder Leinöl. Es ist aber irrig, anzunehmen, wie das bisher vielfach gesehen ist, daß durch diese Zusätze die Polymerisation verhindert oder anders geleitet werde; es unterbleibt vielmehr lediglich der Übergang des im erhitzten Öl enthaltenen Sols in das Gel.

Andererseits wird das Festwerden, d. h. die Gelbildung, begünstigt durch Einblasen von Luft, durch Temperatursteigerung sowie durch Zusatz von etwas gelatiniertem Öl.

Geronnenes Holzöl ändert bekanntlich bei mäßiger Steigerung der Temperatur seinen Aggregatzustand nicht mehr. Läßt man jedoch zunächst erkalten und erhitzt dann von neuem, so wird nach Kronstein¹⁰⁾ die Masse dickflüssig, kann aber wiederum zum Gerinnen gebracht werden. Der Schmelzprozeß und die erneute Gelatinierung sollen sich bei einiger Vorsicht beliebig oft wiederholen lassen. Kronstein erklärt diesen Vorgang durch Depolymerisation und Polymerisation gemäß seiner Anschauung, daß in dem festen Gerinnungsprodukt ein höhermolekularer Körper als in dem Dicköl vorliege.

Viel näher liegt aber die Annahme eines wechselweisen Überganges vom Gel zum Sol. Im Verhältnis Gel-Sol dürften auch Metastyrol und das von Kronstein als Zwischenprodukt der Polymerisation angesehene Polystyrol zueinander stehen. Kronstein hat zugunsten seiner Auffassung, nach der Metastyrol eine Verbindung von Polystyrol mit Styrol sei, folgende Beobachtung angeführt: „Beim Erhitzen gleicher Mengen Polystyrol und Styrol löst sich das erstere zunächst auf, dann tritt Gerinnen der Lösung ein. In dem gelatineartigen Reaktionsprodukt (Metastyrol) ist durch Ausziehen mit Lösungsmitteln weder Polystyrol, noch monomolekulares Styrol nachweisbar.“

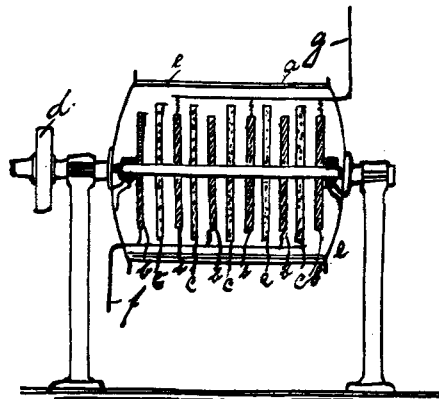
Demgegenüber ist darauf hinzuweisen, daß sich Metastyrol auch bei alleiniger Erhitzung von Styrol bildet, und daß Zusatz von Polystyrol die Reaktion wohl nur befördert, ebenso wie die Gerinnung des Holzöls durch Zusatz von etwas gelatiniertem Öl beschleunigt werden kann (siehe oben). Zudem hat eine Nachprüfung des Kronsteinschen Versuches ergeben, daß die als Metastyrol bezeichnete glasige Verbindung durchaus nicht in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, sondern ebenso wie geronnenes Holzöl durch Verreiben mit Sand und nachfolgende Ätherextraktion (im Soxhlet) zerlegt werden kann. Man erhält im Ätherauszug ein Gemenge von Styrol und Polystyrol, unlöslich bleibt das eigentliche Meta-

styrol. Letzteres kann somit keinesfalls als eine Verbindung von gleichen Teilen Polystyrol und monomolekularem Styrol angesprochen werden. Für die Beurteilung der Beziehungen zwischen Polystyrol und Metastyrol ist wichtig die Beobachtung Kronsteins¹¹⁾, „daß die Zwischenprodukte der Polymerisation meistens in Benzol lösliche Körper sind, die sich wie richtige chemische Verbindungen verhalten und je nach ihrer Natur sich bromieren, nitrieren usw. lassen, während aus dem gelatinösen Endprodukt Derivate bis jetzt nicht hergestellt werden konnten. Durch Nitrierung, Bromierung der Endprodukte erhält man nur die nitrierten und bromierten Zwischenprodukte.“

Diese Versuche, aus denen Kronstein auffälligerweise keine weiteren Schlüsse gezogen hat, weisen im Hinblick auf die übrigen Verhältnisse ungezwungen darauf hin, daß Polystyrol und Metastyrol im Verhältnis Sol und Gel zueinander stehen. Daß beide in chemischer Hinsicht keine Verschiedenheiten zeigen, ist auch von Stobbe und Posnjak nachgewiesen worden¹²⁾.

Nach alledem ist zu schließen, daß die Polymerisation weder beim Erhitzen des Holzöls, noch des Styrols mesomorph im Sinne Kronsteins verläuft. In beiden Fällen bleibt das Polymerisationsprodukt zunächst im Öl gelöst, unter Verdickung desselben, um bei fortgesetzter Erhitzung größtenteils in den Gelzustand überzugehen. Will man den Begriff „mesomorph“ im Gegensatz zu „euthymorph“ beibehalten, so ist die Definition sinngemäß zu ändern.

Die beim Erhitzen des Holzöls auftretenden technischen Schwierigkeiten fallen beim Erhitzen des Leinöls fort. Zwar vermögen die sich bildenden bimolekularen Polymerisationsprodukte ebenso wie beim Holzöl unlösliche Gele zu bilden, unter normalen Umständen bleibt es aber bei der Bildung des Sols, weil das Leinöl sich während des Erhitzens stärker als Holzöl spaltet unter Entstehung freier Fettsäuren, welche der Gelbildung entgegenwirken. Entfernt man die



freien Säuren gleich nach ihrer Entstehung, indem man das Erhitzen entweder im Vakuum vornimmt oder einen kräftigen Strom indifferenten Gases durch den Heizkessel bläst, so tritt nach v. Schapinger¹³⁾ und Krumphaar¹⁴⁾ ebenso wie beim Holzöl Gelatinieren ein.

Außer durch Lufteinblasen und Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt die Verdickung fester Öle in der Technik durch elektrische Glimmentladung nach dem de Hemptinneschen Verfahren. Die nach diesem Verfahren herstellbaren Voltöle haben während des Krieges sehr an Bedeutung gewonnen. Zu ihrer Herstellung verwendet man hauptsächlich Rübel und Tran. Sie werden zunächst durch Einblasen von Luft vorverdickt, dann erst setzt die elektrische Behandlung ein. Diese erfolgt in dem nebenstehend skizzierten Apparat. Er besteht aus einer Trommel a, in der auf einer gemeinschaftlichen Achse eine Reihe von Platten oder Scheiben mit gegenseitigem Abstand von einigen Millimetern angeordnet sind, die abwechselnd aus Metall und Glas bestehen. Von den Metallscheiben b sind die ungeradzahigen unter sich und mit dem einen Pol einer Elektrizitätsquelle durch einen Leiter f verbunden; ebenso stehen die geradzahigen unter sich und mit dem entgegengesetzten Pol durch einen Leiter g in Verbindung. Die Glasscheiben c haben einen größeren Durchmesser als die Metallscheiben. Die Trommel wird mittels Riemenscheibe d in Drehung versetzt; sie ist auf der Innenwandung parallel zur Achse mit Schöpfrinnen besetzt. Man verwendet soviel Öl, daß während des Drehens der Trommel ein ständiges Berieseln der Platten gesichert ist. Die Operation wird im luftverdünnten Raume (Druck $1/10$ Atm. oder weniger) vorgenommen unter Verwendung eines Stromes von 8–10 Kilowatt.

(Schluß folgt.)

⁷⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1916, 8, 5.

⁸⁾ Chem. Umschau 1918, 25, 27.

⁹⁾ D. R. P. 253 845.

¹⁰⁾ Ber. 49, 726 [1916].

¹¹⁾ Ber. 49, 723 [1916].

¹²⁾ Ber. 49, 723 [1916].

¹³⁾ Dissertation, Karlsruhe 1912.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 140, 937 [1916].